

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/05591

C01B 33/158, 33/154

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

eintreffen.

12. Februar 1998 (12.02.98)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP97/04192

(22) Internationales Anmeldedatum: 1. August 1997 (01.08.97)

(81) Bestimmungsstaaten; CA, CN, JP, KR, MX, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

196 31 267.1

2. August 1996 (02.08.96)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US);

HOECHST RESEARCH & TECHNOLOGY DEUTSCH-LAND GMBH & CO. KG [DE/DE]; Brilningstrasse 50,

D-65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHWERTFEGER, Fritz [DE/DE]; Rauenthaler Weg 32, D-60529 Frankfurt am Main

Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen

Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ORGANICALLY MODIFIED AEROGEL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ORGANISCH MODIFIZIERTEN AEROGELEN

(57) Abstract

This invention concerns a process for producing organically modified, permanently hydrophobic aerogels in which: a) a SiO2 gel is obtained from an aqueous waterglass solution with help of at least one organic acid, one inorganic acid, and/or one hydrochloric solution via the intermediary step of formation of a silicic acid sol, b) the gel obtained in step a) is washed with an organic solvent until the water content of the gel \(\leq 5 \) % by weight, c) the gel obtained in step b) is surface-silylated, and d) the surface-silylated gel obtained in step c) subcritically dries, which is characterized by the fact that the silicic acid sol is produced by adding the aqueous waterglass solution to the acid white rapidly mixing the two solutions, and the silicic acid sol formed during the intermediate step has a pH in the range of 4 to 8, the SiO2 gel being obtained through formation of a silicic acid sol with simultaneous polycondensation.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten, dauerhaft hydrophoben Aerogelen, bei dem man a) aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe mindestens einer organischen Säure, einer anorganischen Säure und/oder einer salzsauren Lösung über die Zwischenstufe eines Kieselsäuresols ein SiO2-Gel erhält, b) das in Schritt a) erhaltene Gel mit einem organischen Lösungsmittel solange wäscht, bis der Wassergehalt des Gels ≤ 5 Gew.-% ist, c) das in Schritt b) erhaltene Gel oberflächensilylien, und d) das in Schritt c) erhaltene oberflächensilylierte Gel unterkritisch trocknet, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Kieselsäuresol durch Zugabe der wäßrigen Wasserglaslösung in die Säure unter schneller Durchmischung der beiden Lösungen hergestellt wird, und das als Zwischenstufe gebildete Kieselsäuresol einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 8 aufweist, wobei sich das SiO2-Gel durch Bildung eines Kieselsäuresols unter gleichzeitiger Polykondensation bildet.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaalen auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenica
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Osterreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Azerbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldan	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungaru	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	15	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten vor
CA	Kanada	1T	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Копдо	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Victours
CH	Schweiz	KG	Kurgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
Ci	Côte d'Ivoire	KP	Oemokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Ruminica		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucis	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	£1	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dānemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen.

Aerogele, insbesondere solche mit Porositäten über 60 % und Dichten unter 0,6 g/cm³, weisen eine äußerst geringe thermische Leitfähigkeit auf und finden deshelb Anwendung els Wärmeisolationsmaterial wie z.B. in der EP-A-0 171 722 beschrieben.

Aerogele im weiteren Sinn, d.h. im Sinne von "Gel mit Luft els Dispersionsmittel", werden durch Trocknung eines geeigneten Gels hergestellt. Unter den Begriff "Aerogel" in diesem Sinne, fallen Aerogele im engeren Sinn, Xerogele und Kryogele. Debei wird ein getrocknetes Gel als Aerogel im engeren Sinn bezeichnet, wenn die Flüssigkeit des Gels bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur und ausgehend von Drücken oberhalb des kritischen Druckes weitestgehend entfernt wird. Wird die Flüssigkeit des Gels dagegen unterkritisch, beispielsweise unter Bildung einer Flüssig-Dampf-Grenzphase entfernt, dann bezeichnet man des entstandene Gel vielfach auch els Xerogel.

Bei der Verwendung des Begriffs Aerogele in der vorliegenden Anmeldung handelt es sich um Aerogele im weiteren Sinn, d.h. im Sinn von "Get mit Luft als Dispersionsmittel".

Darüber hinaus kann man Aerogele grundsätzlich in enorganische und organische Aerogele unterteilen.

Anorganische Aerogele sind schon seit 1931 bekannt (S.S.Kistler, Nature 1931,127,741). Seitdem sind aus unterschiedlichsten Ausgangsmateriellen Aerogele hergestellt worden. Dabei konnten z. B. SiO₂-, Al₂O₃-, TiO₂-, ZrO₂-, SnO₂-, Li₂O-, CeO₂- und V₂O₅- Aerogele sowie Mischungen aus diesen hergestellt werden (H.D. Gesser, P.C.Goswami, Chem.Rev.1989, 89,765ff).

BESTÄTIGUNGSKOPIE

Seit einigen Jehren sind auch orgenische Aerogele eus unterschiedlichsten Ausgangsmaterielien, wie z.B. eus Melaminformaldehyd, bekannt (R.W. Pekala, J. Mater. Sci. 1989, 24, 3221).

Anorganische Aerogele können dabei euf unterschiedlichen Wegen hergestetlt werden.

Zum einen können SiO₂-Aerogele beispielsweise durch saure Hydrolyse und Kondensation von Tetraethylorthosiliket in Ethanol hergestellt werden. Dabei entsteht ein Gel, das durch überkritische Trocknung unter Erheltung der Struktur getrocknet werden kann. Auf dieser Trocknungstechnik basierende Herstellungsverfehren sind z.B. eus der EP-A-0 396 076, der WO 92/03378 und der WO 95/06617 bekennt.

Eine prinzipielle Alternetive zu diesem mit sehr hohen Kosten und großen verfahrenstechnischen Risiken verbundenen Verfehren bietet ein Verfahren zur unterkritischen Trocknung von SiO₂-Gelen. Das SiO₂-Gel wird dabei durch saure Hydrolyse von Tetreelkoxysilenen in einem geeigneten organischen Lösungsmittel mittels Wasser erhalten. Nach Austausch des Lösungsmittels gegen ein geeignetes organisches Lösungsmittel wird in einem weiteren Schritt das erhaltene Gel mit einem Silylierungsmittel umgesetzt. Das dabei entstehende SiO₂-Gel kann anschließend aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden. Damit lassen sich Aerogele mit Dichten unter 0,4 g/cm³ und Porositäten über 60 % herstellen. Das auf dieser Trocknungstechnik besierende Herstellungsverfehren ist eusführlich in der WO 94/25149 beschneben.

Die oben beschriebenen Gele können darüber hinaus vor der Trocknung in einer alkohol-wäßrigen Lösung mit Tetraalkoxysilanen versetzt und gealtert werden, um die Gelnetzwerkstärke zu erhöhen, wie z.B. in der WO 92/20623 offenbart.

Die bei den oben beschriebenen Verfahren als Ausgangsmaterielien verwendeten Tetraalkoxysilane stellen jedoch einen außerordentlich hohen Kostenfaktor dar. Eine erhebliche Kostensenkung kann durch die Verwendung von Wasserglas als

Ausgangsmaterial für die Herstellung der SiÖ₂-Gele erreicht werden. Dazu kann beispielsweise aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe eines lonenaustauscherharzes eine Kieselsäure hergestellt werden, die durch Zugabe einer Bese zu einem SiO₂-Gel polykondensiert. Nach Austeusch des wäßrigen Mediums gegen ein geeignetes orgenisches Lösungsmittel wird dann in einem weiteren Schritt das erheltene Gel mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt. Des dabei entstehende, auf der Oberfläche z. B. mit Methylsilylgruppen modifizierte SiO₂-Gel kann enschlleßend ebenfalls eus einem orgenischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden. Das euf dieser Technik basierende Herstellungsverfahren ist in der DE-A-43 42 548 offenbert.

In der DE-C-19502453 wird darüber hinaus die Verwendung von chlorfreien Silylierungsmitteln bei der Herstellung von unterkritisch getrockneten Aerogelen beschrieben.

In der DE-A-19534198 wird ferner eine Organofunktionalisierung mittels entsprechender Silylierungsmittel bei der Herstellung von unterkritisch getrockneten Aerogelen beschneben.

Darüber hinaus wird in der DE-A-19541279 die Herstellung von hydrophoben, unterkritisch getrockneten Aerogelen beschrieben. Dabei wird in dem Herstellungsprozeß auf die teuren Silylierungsmittel, die dem späteren Aerogel eine dauerhafte Hydrophobizität verleihen, bewußt verzichtet und statt dessen mittels billigerer Alkohole ein Aerogel mit sauerstoffgebundenen hydrophoben Oberflächengruppen dargestellt. Dadurch ist jedoch das beschriebene Aerogel nur kurzfnistig hydrophob.

In der DE-A-19541715 und der DE-A-19541992 wird ein verbessertes Verfahren beschrieben, bei dem aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe einer Säure ein Kieselsäuresol mit einem pH-Wert ≤ 4,0 hergestellt wird, das anschließend in einem zweiten Schritt durch Zugabe einer Base zu einem SiO₂-Gel polykondensiert. Die verwendete Säure bildet dabei mit den Kationen des Wasserglases ein schwerlösliches Salz, das in einem weiteren Verfahrensschritt abgetrennt wird. Das

Aerogel wird durch eine enschließende organische Oberflächenmodifikation und interkritische Trocknung erhalten.

Bei ellen Verfehren zur unterkritischen Trocknung von SiO₂-Aerogelen euf Besis vor Wassergles, die eus dem Stand der Technik bekannt sind, wird des arforderliche SiO₂-Gel in zwei Stufen hergestellt. In einem ersten Schritt wird ein saures Kieselsäuresol eus Wassergles entweder mit Hilfe eines seuren Ichenaustauscherherzes oder einer Säure hergestellt. Dabei wird ein pH-Wert ≤ 4,0 eingestellt, um zu gewährleisten, daß das Kieselsäuresol kurzzeitig stebil ist. In einem zweiten Schritt wird denn des Kieselsäuresol zur Bildung eines SiO₂-Gels mit einer Base versetzt.

Di se zweistufigen Verfahren heben den Nachteil, daß sie zum einen kostenintensiv sin 1 und zum enderen kompliziert zu steuern sind. Die Schwierigkeit der Steuerung ber iht unter enderem dereuf, daß des zunächst gebildete Kieselsäuresol nur kurzzeitig stabil ist und sich die Solstruktur ständig ändert.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem sich organisch modifizierte Aerogele einfact herstellen lassen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von organisch nodifizierten Aerogelen, bei dem man

- e) aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe mindestens einer organischen Sä ire, einer enorganischen Säure und/oder einer selzsauren Lösung über die Zwischenstufe eines Kieselsäuresols ein SiO₂-Gel erhält,
- b) das in Schritt e) erhaltene Gel mit einem organischen Lösungsmittel solange wäscht, bis der Wessergehalt des Gels ≤ 5 Gew.% ist,
- c) das in Schritt b) erhaltene Gel oberflächensilyliert, und

d) das in Schritt c) erhaltene oberflechensilylierte Get unterkritisch trocknet, dadurch gekennzeichnet, daß das Kieselsäuresol durch Zugabe der wäßrigen Wessergleslösung in die Säure unter schneller Durchmischung der beiden Lösungen hergestellt wird, und das els Zwischenstufe gebildete Kieselsäuresol einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 8 eufweist, wobei sich das SiO₂-Gel durch Bildung eines Kieselsäuresols unter gleichzeitiger Polykondensation bildet.

Vorzugsweise ist der pH-Wert ≥4 und ≤6. Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß sich das SiO₂-Gel in Sekundenschnelle in einem Schritt durch Bildung eines Kieselsäuresols unter gleichzeitiger Polykondensation bildet. Darüber hinaus sind die erfindungsgemäß hergestellten Aerogele vorzugsweise dauerhaft hydrophob.

Als Wasserglaslösung wird in Schritt a) im ellgemeinen eine 6 bis 25 gew.%ige (bezogen euf den SiO₂-Gehalt) Natnum- und/oder Kaliumwesserglaslösung verwendet. Bevorzugt ist eine 10 bis 25 gew.%ige Wassergleslösung, besonders bevorzugt eine 10 bis 18 gew.%ige Wesserglaslösung.

Ferner kann die Wasserglaslösung bezogen euf SiO₂ bis zu 90 Gew.% zur Kondensation befähigte Zirkonium-, Aluminium-, Zinn-, Gallium-, Indium- und/oder Titan-Verbindungen, vorzugsweise Zirkonium-, Aluminium- und/oder Titan-Verbindungen, enthalten.

Als Säuren werden allgemein 1 bis 50 gew. %ige Säuren verwendet, bevorzugt 1 bis 10 gew. %ige Säuren. Bevorzugte Säuren sind Schwefel-, Phosphor-, Fluß-, Oxal- und Salzsäure. Besonders bevorzugt ist Selzsäure, insbesondere eine 3 bis 7 gew.- %ige. Es können auch Mischungen der entsprechenden Säuren eingesetzt werden.

Falls man salzsaure Lösungen einsetzt, sind vor altem Aluminiumsetze geeignet, insbesondere Aluminiumsulfat und/oder -chlorid.

Neben dem eigentlichen Mischen der Wasserglaslösung und der Säure ist es darüber hinaus auch möglich zunächst einen Teil der Säure in die Wasserglaslösung zu geben, bis ein pH-Wert ≥ 8 erhalten wird und in einem

weiteren Schritt den oben genannten pH-Wert des Sols einzustellen und/oder zunächst einen Teil der Wesserglaslösung in die Säure zu geben, bis der pH-Wert sit und in einem weiteren Schritt den endgültigen pH-Wert einzustellen. Auf diese Weise ist es möglich, das Verhältnis der Stoffströme Wasserglaslösung/Säure über einen sehr breiten Bereich zu varijeren.

Nach dem Mischen der beiden Lösungen sollte bevorzugt ein 5 bis 12 gew.%iges SiO₂-Gel erhalten werden. Besonders bevorzugt ist ein 6 bis 9 gew.%iges SiO₂-Gel.

Um eine möglichst gute Durchmischung der Wasserglastösung und der Säure zu gewährteisten, bevor sich das SiO₂-Gel ausbildet, sollten beide Lösungen vorzugsweise unabhängig voneinander eine Temperatur zwischen 0 und 30°C, besonders bevorzugt zwischen 5 und 25°C und insbesondere zwischen 10 und 20°C aufweisen. Wird eine Säure eingesetzt, die schwerlösliche Salze mit den Netnum- und/oder Kaliumionen des Wasserglases bildet, so sollte die Temperaturnicht so sterk gesenkt werden, daß diese kristellin eusfallen. Dadurch könnten Defekte in der sich bildenden SiO₂-Struktur auftreten.

Die schnelle Durchmischung der beiden Lösungen erfolgt in dem Fachmann bekannten Vorrichtungen, wie z.B. Rührkessel, Mischdüsen und statische Mischer. Bevorzugt sind halbkontinuierliche oder kontinuierliche Verfahren, wie z.B. Mischdüsen.

Gegebenenfalls kann in Schritt e) gleichzeitig ein Formgebungsschritt, z.B. durch Spray-forming, Extrusion oder Tropfenbildung, erfolgen.

Vor Schritt b) läßt man das Gel vorzugsweise altern, und zwer im allgemeinen bei 20 bis 100°C, vorzugsweise bei 40 bis 100°C, insbesondere bei 80 bis 100°C und einem pH-Wert von 2,5 bis 11, vorzugsweise 4 bis 8. Die Zeit dafür beträgt im allgemeinen 1 Sekunde bis 12 Stunden, vorzugsweise 1 Sekunde bis 5 Stunden und besonders bevorzugt 1 Sekunde bis 2 Stunden.

Vor Schnitt b) wird das Gel vorzugsweise mit Wasser gewaschen, besonders bevorzugt solange bis das verwendete Waschwasser elektrolytfrei ist. Falls eine Alterung des Gels durchgeführt wird, kenn das Waschen dabei vor und/oder nach der Alterung durchgeführt werden, wobei des Gel in diesem Fall vorzugsweise nach der Alterung gewaschen wird.

Zum Waschen können auch Mischungen aus Wasser und einem Lösungsmittel aus Schnitt b) verwendet werden. Der Wassergehalt sollte jedoch vorzugsweise so hoch sein, daß die Salze in den Poren des Hydrogels nicht auskristallisieren.

Um die Natrium- und/oder Kaliumionen weitestgehend zu entfernen, kann das Hydrogel vor, während und/oder nach dem Waschen mit Wasser auch mit einer Mineralsäure gewaschen werden. Bevorzugte Mineralsäuren sind dabei die ebenfalls in Schritt a) als bevorzugt genennten Mineralsäuren.

In Schritt b) wäscht man das aus Schritt e) erhaltene Gel mit einem organischen Lösungsmittel solenge, bis der Wassergehelt des Gels ≤ 5 Gew.%, vorzugsweise ≤ 3 Gew.% und besonders bevorzugt ≤1 Gew.% ist. Als Lösungsmittel werden im allgemeinen aliphatische Alkohole, Ether, Ester oder Ketone sowie aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet. Man kann auch Gemische aus den genannten Lösungsmitteln verwenden. Bevorzugte Lösungsmittel sind Methanol, Ethanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, Dioxan, Pentan, n-Hexan, n-Heptan und Toluol. Besonders bevorzugt ist Aceton als Lösungsmittel. Man kann auch Gemische aus den genannten Lösungsmitteln verwenden. Ferner kann auch zuerst das Wasser mit einem wassermischbaren Lösungsmittel, z.B. einem Alkohol, Aceton oder THF ausgewaschen und dann dieses Lösungsmittel mit einem Kohlenwasserstoff ausgewaschen werden. Als Kohlenwasserstoff wird vorzugsweise Pentan oder n-Heptan verwendet.

In Schritt c) wird das lösungsmittelhaltige Gel mit einem Silylierungsmittel umgesetzt. Als Silylierungsmittel werden vorzugsweise Silane der Formeln $R^1_{4-n} SiCI_n$ oder $R^1_{4-n} Si(OR^2)_n$ mit n=1 bis 3 eingesetzt, wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, C_1 - C_6 -Alkyl, Cyclohexyl oder

Phenyl sind. Auch Isopropenoxysilane sowie Silazane sind geeignet. Besonders bevorzugt verwendet man Trimethylchlorsilan. Darüber hinaus können alle dem Fachmann bekannten Silylierungsmittel eingesetzt werden. Die Umsetzung wird im allgemeinen bei 20 bis 100°C, vorzugsweise 20 bis 70°C, durchgeführt, vorzugsweise in einem Lösungsmittel. Gegebenenfalls kann die Silylierung durch einen Katelysator, beispielsweise eine Säure oder Base, beschleunigt werden.

Vor Schritt d) wird das silylierte Gel vorzugsweise mit einem protischen oder aprotischen Lösungsmittel gewaschen, bis unumgesetztes Silylierungsmittel im wesentlichen entfernt ist (Restgehalt ≤ 1 Gew.%). Geeignete Lösungsmittel sind dabei die bei Schritt b) genannten. Analog sind die dort als bevorzugt genannten Lösungsmittel auch hier bevorzugt.

In Schritt d) wird das silylierte, und vorzugsweise gewaschene Gel unterkritisch getrocknet, vorzugsweise bei Temperaturen von -30 bis 200°C, besonders bevorzugt 0 bis 100°C, sowie Drücken vorzugsweise von 0,001 bis 20 bar, besonders bevorzugt 0,01 bis 5 bar, insbesondere 0,1 bis 2 bar, beispielsweise durch Strehlungs-, Konvektions- und/oder Kontakttrocknung. Die Trocknung wird im allgemeinen so lenge fortgeführt, bis das Gel einen Lösungsmittel-Restgehalt von weniger els 0,1 Gew.% eufweist. Die nach der Trocknung erhaltenen Aerogele sind dauerhaft hydrophob.

In einer weiteren Ausführungsform kann das Gel je nach Anwendung vor der Silylierung im Schritt c) noch einer Netzwerkverstärkung unterworfen werden. Dies geschieht, indem man das erhaltene Gel mit einer Lösung eines zur Kondensation befähigten Orthosilikates der Formel $R^1_{4-n}Si(OR^2)_n$, vorzugsweise ein Alkylund/oder Arylorthosilikat, wobei n = 2 bis 4 ist und R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoffatome, lineare oder verzweigte C_1 - C_6 -Alkyl-, Cyclohexyloder Phenyl-Reste sind, oder mit einer wäßrigen Kieselsäure-Lösung umsetzt.

In einer weiteren Ausführungsform kann das Gel nach der formgebenden Polykondensation in Schritt a) und/oder jedem nachfolgenden Verfahrensschritt nach dem Fechmann bekannten Techniken, wie z.B. Mahlen, zerkleinert werden.

Des weiteren können dem Wassergias, der Säure und/oder dem Sol vor der Gelherstellung Trübungsmittel als Zusatzstoffe, insbesondere IR-Trübungsmittel zur Reduktion des Strahlungsbeitrages der Wärmeleitfähigkeit, wie z.B. Ruß, Titanoxid, Eisenoxide und/oder Zirkonoxid zugesetzt werden.

In einer weiteren Ausführungsform können dem Wasserglas, der Säure und/oder dem Sol zur Erhöhung der mechenischen Stabilität Fasern zugesetzt werden. Als Fasermaterialien können enorganische Fasern, wie z.B. Glesfesern oder Mineralfasern, organische Fesern, wie z.B. Polyesterfesern, Aramidfesern, Nylonfasern oder Fesern pflenzlichen Ursprungs, sowie Gemische derselben verwendet werden. Die Fesern können auch beschichtet sein, z.B. Polyesterfasern, die mit einem Metall wie z.B. Aluminium metallisiert sind.

Die erfindungsgemäß hergestellten Aerogele finden insbesondere Verwendung els Wärmeisolationsmeterielien.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher beschrieben, ohne dedurch beschränkt zu werden.

Beispiel 1

2043 g einer auf 10°C gekühlten 5,46 gew.-%igen HCI-Lösung wird tropfenweise mit 2043 g einer auf 10°C gekühlten 16 gew.-%igen Natriumwassergleslösung (mit einem Gehalt von 13 Gew.% SiO₂ und einem Na₂O:SiO₂ Verhältnis von 1:3,3) versetzt. Dabei stellt sich ein pH-Wert von 4,7 ein. Das nach einigen Sekunden gebildete Hydrogel wird 1 Stunde bei 85°C gealtert. Anschließend wird es mit 3 I warmem Wasser geweschen und das Wasser mit 3 I Aceton gegen Aceton ausgetauscht. Denach wird das acetonhaltige Gel mit Trimethylchlorsilan silyliert (10 Gew.-% Trimethylchlorsilan pro Gramm nasses Gel). Die Trocknung des Gels erfolgt an Luft (3 Stunden bei 40°C, dann 2 Stunden bei 50°C und 12 Stunden bei 150°C).

Das so erhaltene Aerogel hat eine Dichte von 0,12 g/cm³, eine Wärmeleitfähigkeit

von 17 mW/mK, eine spezifische Oberfläche nech BET von 771 m²/g und ist dauerheft hydrophob. Die C/H/N-Anelyse ergibt 10,7 Gew.-% C und 3,1 Gew.-% H.

Beispiel 2

2500 g einer euf 10°C gekühlten 8 %igen Schwefelsäure wird tropfenweise mit 2500 g einer euf 10°C gekühlten 25,5 gew.-%igen Natriumwasserglaslösung (mit einem Gehelt von 13 Gew.-% SiO₂ und einem Na₂O:SiO₂ Verhältnis von 1:3,3) versetzt. Debei stellt sich ein pH-Wert von 6,3 ein. Des nech einigen Sekunden gebildete Hydrogel wird 1 Stunde bei 85°C geeltert. Anschließend wird es mit 3 I warmem Wasser gewaschen und des Wasser mit 3 I Aceton gegen Aceton eusgeteuscht. Denach wird das acetonhaltige Gel mit Trimethylchlorsilen silyliert (5 Gew.-% Trimethylchlorsilan pro Gramm nasses Gel). Die Trocknung des Gels erfolgt en Luft (3 Stunden bei 40°C, dann 2 Stunden bei 50°C und 12 Stunden bei 150°C).

Das so erheltene Aerogel hat eine Dichte von 0,154 g/cm³, eine Wärmeleitfähigkeit von 21 mW/mK, eine spezifische Oberfläche nach BET von 630 m²/g und ist dauerhaft hydrophob. Die C/H/N-Analyse ergibt 7,7 Gew.-% C und 1,9 Gew.-% H.

Die Wärmeleitfähigkeit wurde mit einer Heizdrehtmethode (s. z.B. O. Nielsson, G. Rüschenpöhler, J. Groß, J. Fricke, High Temperetures - High Pressures, Vol. 21, 267-274 (1989)) gemessen.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen, bei dem man
 - a) aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe mindestens einer organischen Säure, einer anorganischen Säure und/oder einer salzsauren Lösung über die Zwischenstufe eines Kieselsäuresols ein SiO₂-Gel erhält,
 - b) das in Schritt a) erhaltene Gel mit einem organischen Lösungsmittel solange wäscht, bis der Wassergehalt des Gels ≤ 5 Gew.% ist,
 - c) das in Schritt b) erhaltene Gel oberflächensilyliert, und
 - d) das in Schritt c) erhaltene oberflächensilylierte Gel unterkritisch trocknet, dadurch gekennzeichnet, daß das Kieselsäuresol durch Zugabe der wäßrigen Wasserglaslösung in die Säure unter schneller Durchmischung der beiden Lösungen hergestellt wird, und das als Zwischenstufe gebildete Kieselsäuresol einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 8 aufweist, wobei sich das SiO₂-Gel durch Bildung eines Kieselsäuresols unter gleichzeitiger Polykondensation bildet.
- Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß men els Wasserglaslösung eine 6 bis 25 gew.%ige Natrium- und/oder Kaliumwasserglaslösung verwendet.
- Verfehren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Säure Schwefel-, Phosphor-, Fluß-, Oxal- und/oder Salzsäure verwendet.
- Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, deß die Temperaturen der eingesetzten Wasserglaslösung und der eingesetzten Säure unabhängig voneinander im

Bereich von 0 bis 30°C liegen.

- 5. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, deß men das in Schritt a) erhaltene Gel vor Schritt b) bei 20 bis 100°C und einem pH-Wert von 2,5 bis 11 für die Dauer von 1 Sekunde bis 12 Stunden eltern läßt.
- Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, deß man das in Schritt a) erhaltene Gel vor Schritt b) mit Wasser wäscht.
- 7. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, deß man els orgenische Lösungsmittel in Schritt b) eliphatische Alkohole, Ether, Ester, Ketone, aliphatische und/oder eromatische Kohlenwasserstoffe verwendet.
- 8. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt c) als Silylierungsmittel mindestens ein Silen der Formeln R¹_{4-n}SiCl_n oder R¹_{4-n}Si(OR²)_n mit n = 1 bis 3 einsetzt, wobei R¹ und R² unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, C₁-C₆-Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl sind.
- Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,
 dadurch gekennzeichnet, daß man das oberflächensilylierte Gel vor Schritt d)
 mit einem protischen oder eprotischen Lösungsmittel wäscht.
- Verfehren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dedurch gekennzeichnet, daß men in Schritt d) das silylierte Gel bei Temperaturen von -30 bis 200°C und Drücken von 0,001 bis 20 bar trocknet.
- 11. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Schritt a) erhaltene Gel vor der Oberflächenmodifizierung mit einer Lösung eines zur Kondensation

befähigten Orthosilikates der Formel $R^1_{4-n}Si(OR^2)_n$, wobei n=2 bis 4 ist und R^1 und R^2 unabhängig voneinender Wasserstoffatome, lineare oder verzweigte C_1 - C_6 -Alkyl-, Cyclohexyl- oder Phenyl-Reste sind, oder mit einer wäßrigen Kieselsäure-Lösung umsetzt.

- Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man der Wasserglaslösung, der Säure und/oder dem Sol Fasern zusetzt.
- 13. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Wasserglas, der Säure und/oder dem Sol Trübungsmittel, insbesondere IR-Trübungsmittel, zusetzt.
- 14. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das erheltene Get nach Schritt a) und/oder jedem nachfolgenden Verfahrensschritt zerkieinert.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 97/04192

A. CLASSI IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER C01B33/158 C01B33/154		
According to	o International Patent Classification(IPC) or to both national clas	suffication and IPC	
8. FIELDS	SEARCHED		
Minimum di IPC 6	ocumentation searched (classification system followed by class: CO1B	fication symbols)	
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent t	hat such documents are included in the fields set	arthed
Electronic o	data base consulted during the international search (nama of da	ta base and, where practical, search terms used)	
C, DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Calagory *	Cilation of document, with indication, where appropriate, of the	e relevant passagee	Relevant to claim No.
Υ	WO 96 22942 A (HOECHST AG ;SCH FRITZ (DE); ZIMMERMANN ANDREAS August 1996 see claims 1,5-7,11,12	WERTFEGER (DE)) 1	1-7, 9-11,13, 14
	see page 5, line 11 - line 21 see page 9, line 11 - line 19 see examples 1-3		
Y	EP 0 065 447 A (RHONE POULENC 24 November 1982 see claims 3-7		1-7, 9-11,13, 14
	see page 2, line 25 - page 4, see examples 1-4	line 4	
A	FR 1 450 709 A (PRODUITS CHIM) PECHINEY-SAINT-GOBAIN) 18 July see the whole document		1
		-/	
X Fun	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in annex.
* Special c	ategories of cited documents :	"T" later document published after the inte	mutanal tilag data
"A" docum	ent defining the general state of the art which is not	or priority date and not in conflict with cried to understand the principle or th	i the application Duf
"E" earlier	dered to be of particular relevance document but published on or after the international	invention "X" document of particular relevance; the	claimed invantion
	ent which may throw doubts on priority claim(s) or	cannot be considered novel or canno involve an inventive step when the do	ocument is taken alone
citatio	n is cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the cannot be considered to Involve an in document is combined with one or m	rvenilve step when the
other	nent referring to an oral disclosure, use, exhibition of means	mente, such combination being obvior in the art.	ous to a person skilled
later	ent published prior to the International flling date but than the priority date claimed	"&" document member of the same patent	
Date of the	actual completion of theinternational search	Date of mailing of the International set	aren report
3	B December 1997	18/12/1997	
Name and	mailing address of the ISA European Palent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2	Authorized officer	•
	NL - 2280 MV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	. Rigondaud, B	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 97/04192

Continue	rion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	PCT/EP 97/04192
Lalegory "		Fielevant to claim No.
	opposition, or the restaurance of the second	
4	FR 2 123 399 A (BASF AG) 8 September 1972 see page 2, line 33 - page 4, line 24 see page 6, line 23 - line 28	1
4	DD 270 289 A (FRIEDRICH-SCHILLER-UNIVERSITÄT) 26 July 1989 see the whole document	1
A Í	EP 0 690 023 A (HOECHST AG) 3 January 1996 see claims 1,6 see column 3, line 5	1,8
Ą	DE 33 46 180 A (GRUENZWEIG HARTMANN GLASFASER) 29 August 1985 see claims 1,7 see page 14, line 5 - line 22	1,12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 326 (C-454), 23 October 1987 & JP 62 113713 A (OSAKA SODA CO LTD), 25 May 1987, see abstract	
	,	
	•	

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT/EP 97/04192

Patent document cited in search repo		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9622942	A	01-08-96	OE 19502453 C AU 4621496 A EP 0805781 A FI 973102 A NO 973429 A	05-09-96 14-08-96 12-11-97 26-09-97 24-07-97
EP 0065447	A	24-11-82	FR 2505676 A AT 9201 T BR 8202761 A CA 1169844 A JP 1429075 C JP 58026023 A JP 62036967 8 US 4504595 A US 4822903 A	19-11-82 15-09-84 19-04-83 26-06-84 09-03-88 16-02-83 10-08-87 12-03-85 18-04-89
FR 1450709	Α		NONE	
FR 2123399	Α	08-09-72	OE 2103243 A GB 1368711 A NL 7200906 A,B, US 3872217 A	03-08-72 02-10-74 27-07-72 18-03-75
DD 270289	Α .		NONE	
EP 0690023	A	03-01-96	OE 4422912 A CA 2152977 A CN 1124229 A JP 8059224 A NO 952618 A US 5647962 A	11-01-96 31-12-95 12-06-96 05-03-96 02-01-96 15-07-97
DE 3346180	A	29-08-85	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationalee Aktenzeichen
PCT/EP 97/04192

		PCT/EP 9	7/04192
A. KLASS IPK 6	IFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES CO1B33/158 CO1B33/154		
Nach der ir	nternationalen Patentidassilikation (IPK) oder nach der nationalen Kla	assifikation und deriPK	
B. RECHE	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchie IPK 6	kter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymb CO18	oola)	
Recherchie	rte aber nicht zum Mindestprüfsloffgehörende Veröffentlichungen, s	oweit diese unter die recherchierten Geblet.	alallen
Währeng di	er internetionalen Recherche konsultierte alektronische Datenbank (Name der Dalenbank und evti, verwendste	Sucribagriffe)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Ketegone*	Bezeichnung der Veröffenllichung, soweit erforderlich unter Anget	be der in Betrecht kommenden Telle	Belr. Anspruch Nr.
γ	WO 96 22942 A (HOECHST AG ;SCHWE FRITZ (DE); ZIMMERMANN ANDREAS (1.August 1996 siehe Ansprüche 1,5-7,11,12	0E))	1-7, 9-11,13, 14
	siehe Seite 5, Zeile 11 - Zeile siehe Seite 9, Zeile 11 - Zeile siehe Beispiele 1-3	19	
Y	EP 0 065 447 A (RHONE POULENC SP 24 November 1982 siehe Ansprüche 3-7	EC CHIM)	1-7, 9-11,13, 14
	siehe Seite 2, Zeile 25 - Seite siehe Beispiele 1-4		
A	FR 1 450 709 A (PRODUITS CHIMIOU PECHINEY-SAINT-GOBAIN) 18.Juli 19 siehe das ganze Dokument		1
	-	-/	
X Werte	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anheng Patentiamilie	
"A" Veröffer aber ni "E" älleres [Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : itlichung, die den alligemeinen Stand der Technik definiert, cht als besonders bedeuteum enzusehen ist Dokument, das jedoch erst em oder nach dem internationalen Jedatum veröffentlicht worden ist	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach der oder dem Prioritätsdatum veröffentlich Anmeidung nicht kollidiert, sondern m Erfindung zugrundellegenden Prinzips Theone angegeben ist	it worden ist und mit der ir zum Verständnis des der
Veröffeh scheim endere koolios legeus	tlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweiteihaft et- 9n zu lessen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer n im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden er die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ührt)	"X" Veröffertlichung von besonderer Bede kann allein aufgrund dieser Veröffertli erfinderlecher Tätigkeit beruhend betr "Y" Veröffertlichung von besonderer Bede kann nicht als auf erfinderischer Tätig werden, wenn die Veröffantlichung m	ichurig nicht els neu oder auf achtet werden utungt die beanspruchte Erfindung keit beruhend betrachtet
eine Bo P" Verölfan dem be	tilickung, die eich auf eine mündliche Offenberung, andzung, eine Ausstelkung oder andere Maßnahmen bezieht tillichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach anspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmani "&" Veröffentlichung, die Milgiled dereeibe	n Verbindung gebrecht wird und n nahellegend ist
	Dezember 1997	Absendedatum des internationalen Ri	acherchenberichts
Name und P	oslanschmi der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2	Bevolimächtigter Bedlensteler	
	NL - 2280 HV Rifewijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 551 epo nt. Fax: (+31-70) 340-3016	Rigondaud, B	

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/04192

A FR 2 siehe 24 siehe A 00 27 (FRII 1989 siehe A EP 0 siehe siehe siehe	e das ganze Dokument 690 023 A (HOECHST AG) 3.Januar 1996 e Ansprüche 1,6	meraten Tello	Betr. Anspruch Nr.
A FR 2 siehe 24 siehe A 00 2: (FRII 1989 siehe Siehe siehe siehe	123 399 A (BASF AG) 8.September 1972 e Seite 2, Zeile 33 - Seite 4, Zeile e Seite 6, Zeile 23 - Zeile 28	กษณ์ ช ก โยแอ	1
siehe 24 siehe A 00 27 (FRII 1989 siehe A EP 0 siehe siehe	e Seite 2, Zeile 33 - Seite 4, Zeile e Seite 6, Zeile 23 - Zeile 28 70 289 A EDRICH-SCHILLER-UNIVERSITÄT) 26.Juli e das ganze Dokument 690 023 A (HOECHST AG) 3.Januar 1996 e Ansprüche 1,6		
(FRII 1989 siehe EP O siehe siehe	EDRICH-SCHILLER-UNIVERSITÄT) 26.Juli e das ganze Dokument 690 023 A (HOECHST AG) 3.Januar 1996 e Ansprüche 1,6		1
siehe siehe	e Ansprüche 1,6		1
A DE 31	e Spalte 3, Zeile 5		1,8
GLASI siehe	3 46 18D A (GRUENZWEIG HARTMANN FASER) 29.August 1985 e Ansprüche 1,7 e Seite 14, Zeile 5 - Zeile 22		1,12
vol. & JP 25.Ma	NT ABSTRACTS OF JAPAN 011, no. 326 (C-454), 23.0ktober 1987 62 113713 A (OSAKA SODA CO LTO), a1 1987, a Zusammenfassung		

1

Formulatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patentfamille gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/04192

		PUI/E	P 9//04192
Im Recherchenbericht Igeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentlamille	Datum der Veröffentlichung
WO 9622942 A	01-08-96	OE 19502453 C AU 4621496 A EP 0805781 A FI 973102 A NO 973429 A	05-09-96 14-08-96 12-11-97 26-09-97 24-07-97
EP 0065447 A	24-11-82	FR 2505676 A AT 9201 T BR 8202761 A CA 1169844 A JP 1429075 C JP 58026023 A JP 62036967 B US 4504595 A US 4822903 A	19-11-82 15-09-84 19-04-83 26-06-84 09-03-88 16-02-83 10-08-87 12-03-85 18-04-89
FR 1450709 A		KEINE	
FR 2123399 A	08-09-72	0E 2103243 A GB 1368711 A NL 7200906 A,B, US 3872217 A	03-08-72 02-10-74 27-07-72 18-03-75
0D 270289 A		KEINE	·8
EP 0690023 A	03-01-96	OE 4422912 A CA 2152977 A CN 1124229 A JP 8059224 A NO 95261B A US 5647962 A	11-01-96 31-12-95 12-06-96 05-03-96 02-01-96 15-07-97
0E 3346180 A	29-08-85	KEINE	